

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
INSTITUTO DO MAR
BACHARELADO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DO MAR

PEDRO HENRIQUE DE GODOY

TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO
ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL: UMA ANÁLISE DOS PROCESSOS
DE TRANSESTERIFICAÇÃO

SANTOS

2021

PEDRO HENRIQUE DE GODOY

**TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO
ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL: UMA ANÁLISE DOS PROCESSOS
DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

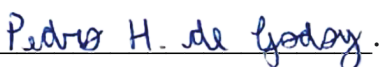
Trabalho apresentado ao Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia do Mar da Universidade Federal de São Paulo, orientado pelo professor Ronaldo José Torres como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia do Mar.

Professor Orientador: Ronaldo José Torres

Titulação: Doutor em Química Analítica

Assinatura: .

Autor: Pedro Henrique de Godoy

Assinatura: .

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G589t Godoy, Pedro Henrique de.
Tecnologias para Produção de Biodiesel a partir do
Óleo de Cozinha Residual: Uma Análise dos Processos
de Transesterificação. / Pedro Henrique de Godoy;
Orientador Ronaldo José Torres; Coorientador . --
Santos, 2021.
43 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Bacharelado Interdisciplinar em
Ciências e Tecnologia do Mar) -- Instituto do Mar,
Universidade Federal de São Paulo, 2021.

1. Produção de Biodiesel. 2. Energia. 3. Fontes
Renováveis. 4. Processo de Transesterificação. I.
Torres, Ronaldo José, Orient. II. Título.

CDD 551.46

Dedico este trabalho a todos meus amigos pela lealdade, a minha família pelo apoio moral e aos professores do Instituto do Mar, que me guiaram durante essa jornada, com incentivo e dedicação, para que sua realização fosse possível.

AGRADECIMENTOS

A minha família, pela capacidade de sempre incentivar e acreditar no meu potencial;

Aos professores do Instituto do Mar, por se dedicarem ao ensino e divulgação do conhecimento científico, possibilitando o desenvolvimento de diversos projetos acadêmicos, apresentando sempre o melhor caminho a ser investigado;

Aos meus amigos, pelas alegrias e tristezas compartilhadas.

RESUMO

A sociedade moderna tem enfrentado diversos problemas ambientais, a procura por energia e combustíveis derivados de petróleo tem sido incrementada devido a ampla industrialização e modernização durante as últimas décadas, ocasionando a poluição do ar atmosférico através de emissões de gases tóxicos, como o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), material particulado, dentre outros gases. O desenvolvimento econômico gerou uma elevada procura por energia, salientando também novas oportunidades para energias limpas, originadas através de fontes renováveis, como o biodiesel. O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de óleos e gorduras vegetais e/ou animais, constituído por ésteres de ácidos graxos e ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa. A produção e utilização do biodiesel no Brasil são amplamente incentivadas, pois possibilitam o desenvolvimento de uma matriz energética inovadora e sustentável. O processo mais aplicado para sua produção ocorre através da transesterificação de óleos vegetais ou residuais com álcool, na presença de um catalisador. Este estudo tem como principal objetivo realizar uma revisão sobre as tecnologias para produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha residual, analisando as características e métodos dos processos de transesterificação. Concluiu-se que o processo de transesterificação ainda é o melhor método de produção de biodiesel, pois apresenta diferentes possibilidades de processo e desenvolvimento metodológico, sendo eficiente para reduzir o impacto do descarte inadequado de diversos tipos de óleo no meio ambiente.

Palavras-chave: Energia. Fontes Renováveis. Biodiesel. Transesterificação.

ABSTRACT

Modern society has faced several environmental problems, the demand for energy and petroleum-derived fuels has been increased due to extensive industrialization and modernization during the last decades, causing air pollution through emissions of toxic gases, such as carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), particulate matter, among other gases. Economic development has generated a high demand for energy, also highlighting new opportunities for clean energy, originated through renewable sources such as biodiesel. Biodiesel is a biodegradable fuel derived from vegetable and/or animal oils and fats, consisting of fatty acid esters and alquylic esters of long-chain carboxylic acids. The production and use of biodiesel in Brazil are widely encouraged, as they enable the development of an innovative and sustainable energy matrix. The most applied process for its production occurs through the transesterification of vegetable or residual oils with alcohol, in the presence of a catalyst. This study aims to conduct a review on the technologies for biodiesel production from waste cooking oil, analyzing the characteristics and methods of transesterification processes. It was concluded that the transesterification process is still the best method of biodiesel production, as it presents different possibilities of process and methodological development, being efficient to reduce the impact of inadequate disposal of various types of oil on the environment.

Keywords: Energy. Renewable Sources. Biodiesel. Transesterification.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Composições Químicas Importantes que Podem ser Encontradas em Processos de Produção de Biodiesel. Fonte: MENEGHETTI et al., 2013.	9
Figura 2 - Processo Geral de Transesterificação. Fonte: BATISTA et al., 2009.	16
Figura 3 - Processo de Transesterificação por Catálise Alcalina. Fonte: Elaborado pelo Autor.	19
Figura 4 - Processo de Transesterificação por Catálise Ácida. Fonte: Elaborado pelo Autor.	20
Figura 5 - Processo de Transesterificação por Catálise Enzimática. Fonte: Elaborado pelo Autor.	22
Figura 6 - Processo de Transesterificação Supercrítica Não-catalisada. Fonte: Elaborado pelo Autor.	24
Figura 7 - Processo de Transesterificação BIOX Não-catalisada. Fonte: Elaborado pelo Autor.	26

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Pesquisas Realizadas sobre o Processo de Transesterificação por Catálise Alcalina.	18
Tabela 2 - Pesquisa Realizada sobre o Processo de Transesterificação por Catálise Ácida. ...	20
Tabela 3 - Pesquisas Realizadas sobre o Processo de Transesterificação por Catálise Enzimática.	21
Tabela 4 - Vantagens e Desvantagens do Processo de Transesterificação Supercrítica Não-catalisada.	24
Tabela 5 - Especificações para Controle de Qualidade do Biodiesel no Brasil.	27
Tabela 6 - Comparação entre os Processos de Transesterificação Catalítica.	32

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Justificativa.....	11
2. OBJETIVOS.....	12
2.1. Objetivo Geral	12
2.2. Objetivos Específicos	12
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
4.1. Propriedades do Óleo de Cozinha Residual e seu Potencial como Matéria-prima	14
4.2. Pré-tratamento do Óleo de Cozinha Residual	15
4.3. Processo de Transesterificação.....	15
4.4. Transesterificação Catalítica.....	17
4.4.1. Transesterificação por Catálise Alcalina	18
4.4.2. Transesterificação por Catálise Ácida	19
4.4.3. Transesterificação por Catálise Enzimática.....	20
4.4.4. Transesterificação por Catálise Heterogênea	22
4.5. Transesterificação Não-catalítica	23
4.5.1. Transesterificação Supercrítica Não-catalisada.....	23
4.5.2. Transesterificação BIOX Não-catalisada	24
4.6. Propriedades e Qualidade do Biodiesel.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Vantagens e Desvantagens do Biodiesel	33
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
7. REFERÊNCIAS	36

1. INTRODUÇÃO

Grande parte da energia consumida no planeta ainda depende de fontes como o petróleo, o carvão e o gás natural. Pesquisadores em diversos países estão buscando novas alternativas de matriz energética, como as fontes naturais de biomassa, que representam uma alternativa sustentável. Desta forma, vemos que existe grande incentivo para o desenvolvimento de novas tecnologias, permitindo a utilização de fontes de energia renováveis, favoráveis tanto do ponto de vista ecológico quanto econômico. A sociedade moderna tem enfrentado diversos problemas ambientais, a procura por energia e combustíveis derivados de petróleo tem sido incrementada devido a ampla industrialização e modernização durante as últimas décadas, ocasionando a poluição do ar atmosférico através de emissões de gases tóxicos, como o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), material particulado, dentre outros gases. O desenvolvimento econômico gerou uma elevada procura por energia, salientando também novas oportunidades para energias limpas, originadas através de fontes renováveis, como o biodiesel.

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de óleos e gorduras vegetais e/ou animais, constituído por ésteres de ácidos graxos e ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa (COSTA e OLIVEIRA, 2006; SILVA et al., 2015). O biodiesel possui propriedades similares ao diesel derivado de petróleo, sendo assim, pode ser utilizado em motores de compressão com pequenas modificações ou até mesmo nenhuma alteração (XIE e LI, 2006). O processo mais aplicado para sua produção ocorre através da transesterificação de óleos vegetais ou residuais com álcool, na presença de um catalisador (EVANGELISTA, 2011). Em processos de produção de biodiesel temos algumas composições químicas importantes envolvidas, apresentadas na figura 1 a seguir:

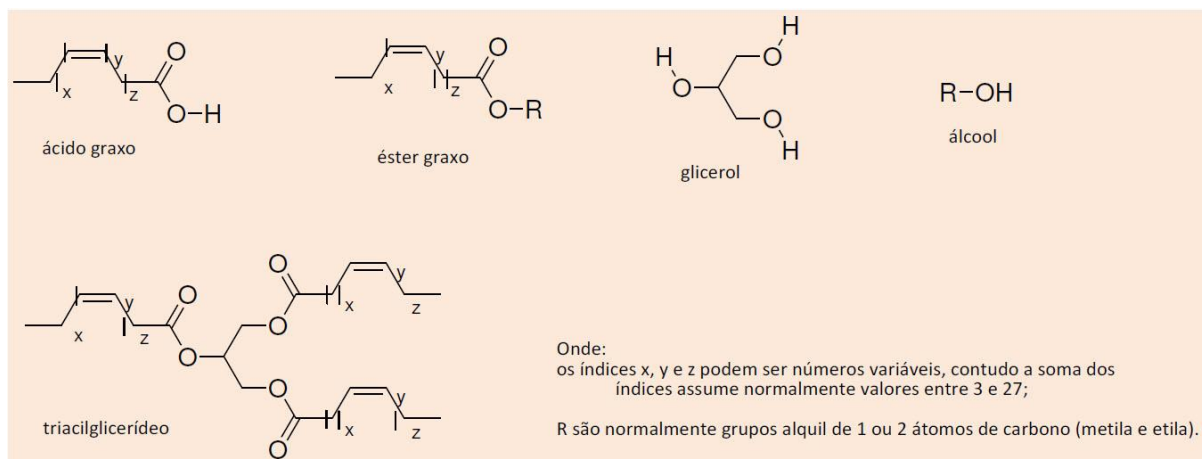


Figura 1 - Composições Químicas Importantes que Podem ser Encontradas em Processos de Produção de Biodiesel. **Fonte:** MENEGHETTI et al., 2013.

A produção e utilização do biodiesel no Brasil são amplamente incentivadas, pois possibilitam o desenvolvimento de uma matriz energética inovadora e sustentável. O biodiesel contribui também com a redução das importações de óleo diesel derivado de petróleo, demonstrando-se lucrativo para o país (ANP, 2016). No Brasil existe um grande potencial para sua aplicação, pois anualmente são consumidos 52 bilhões de litros de óleo diesel de origem petrolífera (ANP, 2012), combustível que pode ser facilmente substituído pelo biodiesel. Esse biocombustível alternativo é capaz de substituir parcialmente ou até mesmo completamente o óleo diesel de origem petrolífera, tanto no setor de transportes como no de energia, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis. Obtido através de fontes domésticas renováveis, o biodiesel é um combustível biodegradável, e quando comparado com combustíveis derivados de petróleo, o biodiesel apresenta uma combustão com emissão mais favorável, devido ao fato de emitir menores quantidades de monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos, alguns considerados cancerígenos. O dióxido de carbono produzido pela combustão de biodiesel pode ser reciclado através da fotossíntese, minimizando o impacto no efeito estufa (KÖRBITZ, 1999; AGARWAL e DAS, 2001). Uma característica interessante do biodiesel é seu elevado ponto de inflamabilidade (150° C), tornando-o menos volátil e mais seguro para ser transportado e manipulado (KRAWCZYK, 1996). Ele também apresenta propriedades lubrificantes que podem reduzir o desgaste e estender a vida do motor (VON WEDEL, 1999). Em geral, tais características provam que o biodiesel é uma boa alternativa aos combustíveis derivados de petróleo, sendo utilizado no Brasil e em diversos países, especialmente naqueles que possuem questões ambientais relativamente sensíveis.

O óleo de cozinha residual é resultado do processo de fritura de alimentos. Um estudo realizado sobre a disponibilidade de óleo de cozinha residual revela uma oferta no Brasil de aproximadamente 30.000 toneladas anuais (PARENTE, 2003). É um resíduo que apresenta grande problema de descarte e contaminação da água e do solo, assim como distúrbios no ecossistema marinho. Suas propriedades podem mudar dependendo das condições de fritura dos alimentos, como a temperatura e o tempo de fritura. Devido as reações de oxidação e polimerização, existe um incremento na viscosidade e no índice de saponificação do óleo de cozinha residual em relação ao óleo original, assim como o transporte de matéria e calor durante o processo de fritura ocasiona um acréscimo de água no óleo de cozinha residual. Os óleos vegetais mais utilizados para fritura de alimentos são os de girassol, oliva e soja. Para tais óleos, a composição de ácidos graxos consiste basicamente em ácidos graxos linoleicos e oleicos, e pequenas quantidades de ácidos esteáricos.

O método mais aplicado para produção de biodiesel é através do processo de transesterificação, denominado também de alcoólise, que ocorre através da reação de um óleo vegetal (éster) com um álcool (metanol (CH_3OH) ou etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), por exemplo) na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), produzindo biodiesel como produto principal e o glicerol como subproduto. Independente das reações aplicadas e da matéria prima, o biodiesel deve apresentar propriedades físico-químicas similares ao diesel de origem petrolífera, para então ser capaz de substituí-lo. Considerando Atabani et al. (2013), “as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido de qualquer origem devem estar de acordo com os limites das especificações da ASTM para combustíveis de biodiesel”. Desde 1998 diversos pesquisadores têm trabalhado para desenvolver novos métodos e tecnologias aplicáveis para produção de biodiesel no Brasil (ROSA et al., 2003).

Em geral, existem 3 processos de transesterificação utilizando óleo de cozinha residual como matéria-prima, podem ser homogêneos, heterogêneos e enzimáticos, baseados no processo de catálise aplicado. Na maioria dos casos o álcool utilizado é o metanol, devido sua alta eficiência e baixo custo. A maioria do biodiesel produzido atualmente é pelo processo homogêneo de catalise alcalina, onde os catalisadores homogêneos são aqueles solúveis durante a reação, podendo ser líquidos ou gasosos. As vantagens da catalise homogênea são: (1) habilidade de catalisar a reação em uma menor temperatura e pressão atmosférica; (2) maior conversão em menos tempo; (3) alta viabilidade econômica. O processo viabiliza um produto de qualidade com um menor tempo de reação. A produção de biodiesel pode ser feita por bateladas ou em processo contínuo, uma vez que o processo por bateladas é simples, barato e não necessita de trabalhadores experientes, a maioria das indústrias escolhem tal método.

1.1. Justificativa

As tecnologias para produção de biodiesel através do óleo de cozinha residual demonstram-se processos vantajosos e sustentáveis, e, portanto, são o foco desse estudo, pois converter fontes de lipídeos de baixa qualidade em biodiesel comercial é uma oportunidade estratégica para minimizar os danos ambientais e incentivar o desenvolvimento de fontes energéticas renováveis em território nacional.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Objetiva-se com o presente estudo realizar uma revisão sobre as tecnologias para produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha residual.

2.2. Objetivos Específicos

- Analisar as características e os métodos para produção de biodiesel através dos processos de transesterificação do óleo de cozinha residual;
- Comparar as propriedades do biodiesel produzido através dos diferentes processos de transesterificação do óleo de cozinha residual.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para comparar os diferentes processos de transesterificação foram realizadas análises de artigos, mestrados e revistas, entre as datas de 2000 a 2019, objetivando uma análise crítica sobre os respectivos processos. As referências utilizadas neste estudo foram encontradas em publicações eletrônicas, através de websites acadêmicos de publicação e divulgação de pesquisas científicas. A busca do material relevante para o estudo foi realizada através de palavras-chave, como: “biodiesel”, “produção de biodiesel”, “óleo de cozinha residual”, “óleo residual de fritura”, “transesterificação”, “processo de transesterificação”, “reação de transesterificação”, “transesterificação de óleos residuais”, “tecnologias de produção de biodiesel”, “transesterificação catalisada”, “catalisadores”, “catalisadores ácidos”, “catalisadores alcalinos”, “catalisadores enzimáticos” e “transesterificação não-catalisada”. A seleção do material adequado para o estudo foi realizada de acordo com o assunto proposto, analisando todo o conteúdo presente nos artigos relevantes. Através das revisões realizadas verificou-se que o processo de transesterificação por catálise alcalina apresentou características mais vantajosas em relação aos outros processos de transesterificação. A seguir serão apresentadas as informações coletadas de forma detalhada, a fim de provar como o desempenho do processo de transesterificação por catálise alcalina se destaca em relação aos demais processos.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. Propriedades do Óleo de Cozinha Residual e seu Potencial como Matéria-prima

O óleo de cozinha residual é obtido através do uso de óleos vegetais comestíveis, como girassol, oliva e soja, utilizados geralmente para fritura de alimentos (CAMPABELLI et al., 2010). O óleo de cozinha residual pode ser uma matéria-prima viável para produção de biodiesel, pois está facilmente disponível. Quantidades consideráveis de óleo de cozinha residual estão disponíveis em todo o mundo, pois são gerados localmente onde quer que a comida seja cozida ou frita em óleo. As quantidades de óleo de cozinha residual geradas por casas e restaurantes estão aumentando rapidamente, devido ao crescimento da população humana (CHEN et al., 2009). Além disso, o incremento no consumo alimentar também contribuiu para a produção de grandes quantidades de óleo de cozinha residual (PHAN e PHAN, 2008). As propriedades físico-químicas do óleo de cozinha residual são ligeiramente diferentes das de óleos frescos, devido às mudanças que ocorrem durante o processo de fritura.

A supervisão do óleo de cozinha residual gera um desafio significativo por causa de seus problemas de descarte incorreto e possível poluição dos recursos hídricos e terrestres. Parte do óleo de cozinha residual é usado para preparação de sabão e como óleo aditivo para a fabricação de forragens, mas grandes quantidades de óleo de cozinha residual são despejadas ilegalmente em aterros e rios, gerando poluição ambiental. É relatado que apenas 10% do óleo comestível que está sendo jogado fora como resíduo não pode ser reutilizado (MATH, 2007). Por outro lado, o custo do óleo de cozinha residual é de 2 a 3 vezes menor do que o do óleo vegetal fresco, o que leva a uma redução significativa no custo total de processamento (PHAN e PHAN, 2008). Uma das desvantagens no uso do óleo de cozinha residual para a produção de biodiesel é que ele contém várias impurezas, como ácidos graxos livres e água, que devem ser tratadas antes do processo de transesterificação, devido aos seus efeitos adversos e significativos durante o processo (LEUNG e GUO, 2006). Estima-se que a qualidade do óleo de cozinha residual é relativa aos seus valores de ácidos graxos livres e índice de saponificação. A falha do processo de transesterificação pode ocorrer se o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo estiver acima de 3% (BANERJEE e CHAKRABORTY, 2009).

Uma grande quantidade de óleo de cozinha residual requer um método de descarte econômico e ambientalmente correto, como a utilização como matéria-prima para a produção de biodiesel (TAN et al., 2011). Desta forma, os dados indicam que o óleo de cozinha residual

pode ser uma fonte promissora para produção de biodiesel, além de apresentar uma solução sustentável para um problema recorrente.

4.2. Pré-tratamento do Óleo de Cozinha Residual

Uma das principais desvantagens do uso de óleo de cozinha residual como matéria-prima na produção de biodiesel é a presença de conteúdos indesejados, como ácidos graxos livres, água, e outras impurezas sólidas (TAN et al., 2011). A presença de água na amostra de óleo muitas vezes leva à hidrólise, e um alto teor de ácidos graxos livres leva à saponificação. Ambas as reações resultam em baixo rendimento de biodiesel e consumo do catalisador (OMAR e AMIN, 2011). Para reduzir o alto teor de ácidos graxos livres no óleo, várias técnicas foram propostas, como a esterificação ácida com metanol e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (MENG et al., 2008), esterificação com resinas de troca de íons, neutralização com álcalis seguida de separação de sabão por um decantador, e extração com líquidos polares juntamente com esterificação ácida e destilação de ácidos graxos livres (ÖZBAY et al., 2008). Para eliminar o teor de água, uma amostra de óleo de cozinha residual é frequentemente aquecida acima de $100^\circ C$ (BANERJEE e CHAKRABORTY, 2009). Alternativamente, a destilação a vácuo (0,05 bar) é aplicada em escala industrial (FELIZARDO et al., 2006). Além disso, outras impurezas e sólidos suspensos podem ser lavados com água quente ou removidos através de processos de centrifugação e filtração de papel (MENG et al., 2008).

4.3. Processo de Transesterificação

Para a produção de biodiesel, triglicerídeos reagem com álcool (geralmente metanol) em uma reação conhecida como transesterificação ou alcoólise. O processo de transesterificação produz ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como subproduto. A reação de transesterificação possui 3 etapas: Na primeira etapa os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos; na segunda etapa os diglicerídeos são convertidos em monoglicerídeos; e na terceira etapa os monoglicerídeos são finalmente convertidos em glicerol (SOLTANI et al., 2015). Todo o processo requer 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo, produzindo 1 mol de glicerol e 3 mols de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel). A reação ocorre sempre em equilíbrio. Processos industriais geralmente utilizam 6 mols de metanol para cada mol de triglicerídeo (FUKUDA et al., 2001). Essa quantidade excedente de metanol confirma que a reação é impulsionada na direção de produção dos ésteres metílicos (biodiesel). A reação de transesterificação é considerada um processo de caráter reversível, representado na figura 2 a seguir:

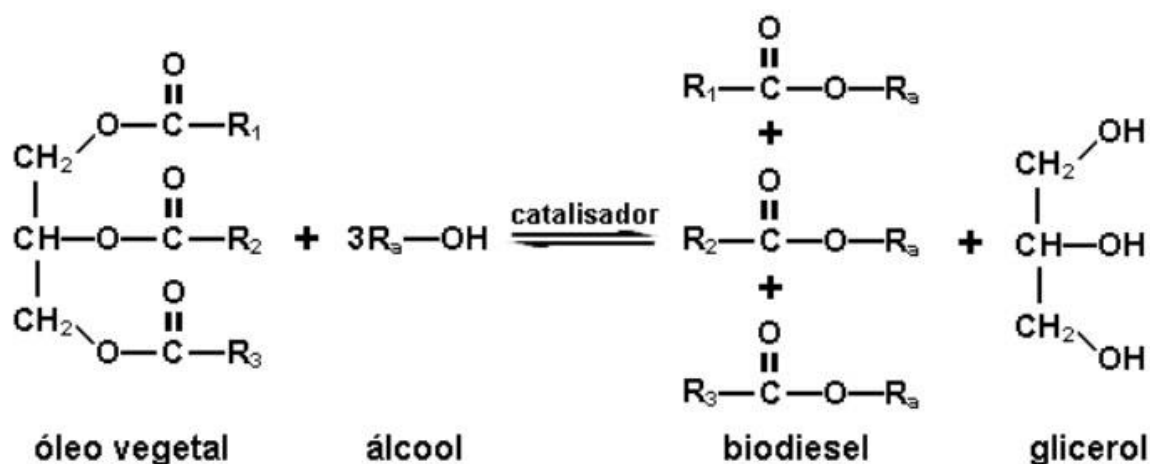


Figura 2 - Processo Geral de Transesterificação. **Fonte:** BATISTA et al., 2009.

O rendimento dos ésteres metílicos (biodiesel) excede 98% utilizando uma base adequada (FUKUDA et al, 2001). A reação de transesterificação pode ser catalisada por diferentes catalisadores, ou seja, por álcalis, ácidos e enzimas (lipases) (SOLTANI et al., 2015). A reação de transesterificação por catálise alcalina é cerca de 4000 vezes mais rápida do que uma reação por catálise ácida (FUKUDA et al, 2001). Posteriormente, álcalis como o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) são geralmente utilizados como catalisadores comerciais, em uma concentração de cerca de 1% de peso em relação ao óleo. Os alcóxidos, como o metóxido de sódio (CH_3NaO), são catalisadores ainda melhores do que o hidróxido de sódio e estão sendo cada vez mais utilizados. A utilização de enzimas (lipases) oferece vantagens importantes para o processo de transesterificação, mas atualmente não é viável devido ao custo relativamente alto do catalisador (FUKUDA et al, 2001). O processo de transesterificação por catálise alcalina é realizado a aproximadamente 60° C e pressão atmosférica, à medida que o metanol ferve a 65° C. Em tais condições, a reação leva cerca de 60 minutos para ser concluída. Uma temperatura mais alta pode ser aplicada em combinação com uma pressão mais alta, mas isso torna o processo de transesterificação muito caro ou até mesmo inviável.

Tanto o etanol quanto o metanol podem ser utilizados na reação de transesterificação para produção de biodiesel. As propriedades físico-químicas (cadeia mais curta de álcool e polaridade) e de baixo custo do metanol fazem dele a primeira preferência para reações químicas de transesterificação. Metanol e óleo são imiscíveis, portanto, a mistura da reação de transesterificação contém duas fases líquidas. Para evitar a perda de rendimento da reação devido à saponificação (formação de sabão), o óleo e o álcool devem estar anidros (desidratados), e o óleo deve apresentar um número mínimo de ácidos graxos livres (menos de

1%). O biodiesel puro é obtido através da lavagem repetida com água, visando remover o glicerol e o metanol. A produção de biodiesel através do processo de transesterificação pode ocorrer por vias catalíticas e não-catalíticas.

4.4. Transesterificação Catalítica

O óleo de cozinha residual pode ser transesterificado aquecendo-o com um álcool e um catalisador. Em geral, os catalisadores utilizados para síntese de biodiesel pertencem basicamente a duas categorias, catalisadores homogêneos e heterogêneos. Se o catalisador permanecer na mesma fase (líquida) que os reagentes durante o processo de transesterificação, é considerada uma transesterificação por catálise homogênea. Por outro lado, se o catalisador permanecer em uma fase diferente dos reagentes (sólido, imiscível ou gasoso), o processo é chamado de transesterificação por catálise heterogênea (HELWANI et al., 2009a; ZABETI et al., 2009).

Em processos catalíticos, a seleção adequada do catalisador é um parâmetro muito importante para redução do custo de produção do biodiesel (SHARMA et al., 2008). Desta forma, o biodiesel comercial é atualmente produzido através do processo de transesterificação utilizando uma solução de catalisador homogênea. Outro fator que afeta a seleção do tipo catalisador é a quantidade de ácidos graxos livres presente no óleo. Para os óleos com mínima quantidade de ácidos graxos livres (menos que 1%), a reação de transesterificação por catálise alcalina apresenta uma melhor conversão em um tempo relativamente curto, enquanto para óleos com uma alta quantidade de ácidos graxos livres, um processo de esterificação por catálise ácida seguida de um processo de transesterificação é o mais adequado (SCHUCHARDT et al., 1998). As reações enzimáticas são insensíveis à ácidos graxos livres e ao teor de água no óleo, desta forma, podem ser utilizadas no processo de transesterificação do óleo de cozinha residual (KULKARNI e DALAI, 2006). Alguns estudos têm sido realizados utilizando diferentes óleos como matéria-prima, diferentes álcoois (metanol, etanol e butanol (C_4H_9OH), por exemplo), bem como diferentes catalisadores, incluindo os homogêneos, como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e ácido sulfúrico, e heterogêneos, como enzimas (lipases), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) (MARCHETTI et al., 2007).

O processo de transesterificação catalítica de óleos vegetais e/ou gorduras animais com metanol é um importante método industrial utilizado na síntese de biodiesel. Geralmente, as indústrias utilizam hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio como catalisador, uma vez

que são relativamente menos caros e bastante ativos para essa reação (BALAT e BALAT, 2008).

4.4.1. Transesterificação por Catálise Alcalina

No processo de transesterificação por catálise alcalina são utilizados catalisadores como metóxido de sódio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de potássio (CH_3OK) (MA e HANNA, 1999). A transesterificação por catálise alcalina é um processo mais eficaz na conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, quando o nível de ácidos graxos livres é inferior a 1% (HELWANI et al., 2009b). É o processo mais amplamente utilizado, pois requer apenas temperaturas moderadas e pressões mais baixas, e há alta eficiência de conversão em biodiesel (cerca de 98%). Este processo requer apenas um pequeno tempo e ocorre uma conversão direta em biodiesel, sem etapas intermediárias. No entanto, torna-se menos eficaz quando o nível de ácidos graxos livres excede 1%, pois eles reagem com os catalisadores alcalinos mais comuns (NaOH , KOH e CH_3NaO) formando sabão, que inibe a separação do éster da glicerina e que, por sua vez, reduz a taxa de conversão em biodiesel. Uma determinada quantidade de catalisador alcalino é consumida na produção de sabão, desta forma, a eficiência do catalisador diminui (CANAKCI e VAN GERPEN, 2003). Muitos pesquisadores têm utilizado o hidróxido de sódio como catalisador alcalino para a transesterificação do óleo de cozinha residual. A tabela 1 resume algumas pesquisas que foram realizadas na área de produção de biodiesel utilizando o processo de transesterificação por catálise alcalina. A figura 3 apresenta o diagrama simplificado do processo de transesterificação por catálise alcalina.

Tabela 1 - Pesquisas Realizadas sobre o Processo de Transesterificação por Catálise Alcalina.

Matéria-prima	Fração Molar (Álcool para Óleo)	Tipo e Quantidade do Catalisador (%)	Tempo de Reação (min)	Temperatura de Reação (°C)	Rendimento de Biodiesel (%)	Referência
Óleo de coco residual	Metanol (6:1)	NaOH (0,5%)	-	60-65	94	ARQUIZA et al. (2000)
Óleo de cozinha residual	Metanol (4,8:1)	NaOH (0,6%)	60	65	100	FELIZARDO et al. (2006)
Óleo de canola residual	Etanol (28ml para 100m de óleo)	NaOH (0.08%)	20	60	94,5	CHHETRI et al. (2008)

Óleo de girassol residual	Metanol (6:1)	KOH (1%)	30	25	100	TOMASEVIC e MARINKOVIC (2003)
Óleo de cozinha residual	Metanol (6:1)	KOH (1%)	-	65	100	REFAAT et al. (2008)
Óleo de cozinha residual	Metanol (8:1)	KOH (0,75%)	80-90	30-50	88-90	PHAN e PHAN (2008)
Óleo de cozinha residual	Etanol (30%)	KOH (1,2%)	30	35	78,5	ALLAWZI e KANDAH (2008)
Óleo de cozinha residual	Metanol (7,5:1)	Metóxido de Sódio (1%)	60	60	96	ALCANTARA et al. (2000)
Óleo de girassol residual	Metanol (4,5:1)	KOH e Metóxido de Sódio (1% e 10%)	60	60	100	YORDANOV et al. (2007)

Fonte: Adaptado de MATH et al., 2010.

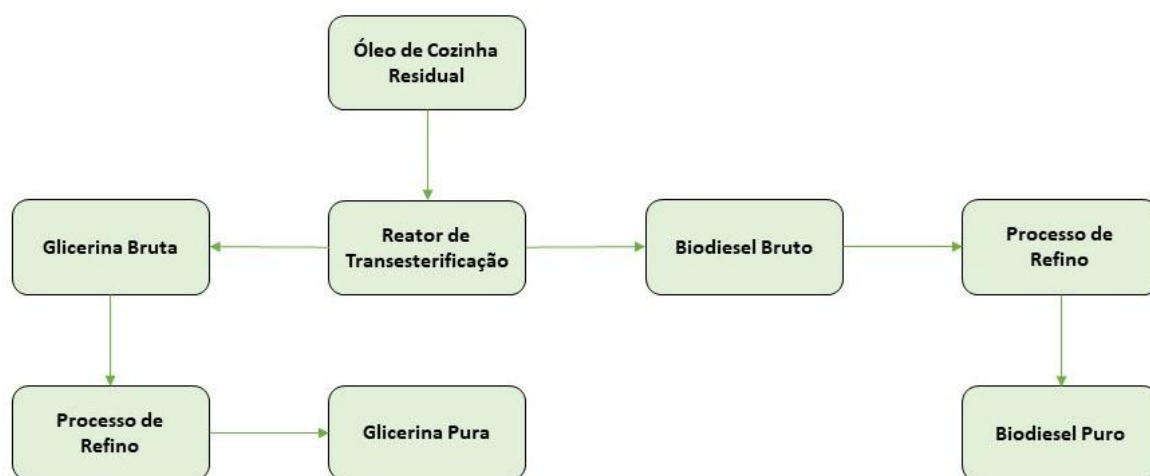


Figura 3 - Processo de Transesterificação por Catálise Alcalina. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

4.4.2. Transesterificação por Catálise Ácida

No processo de transesterificação por catálise ácida são utilizados catalisadores ácidos como ácido sulfúrico, ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfônico orgânico ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$). Neste processo, um ácido forte é utilizado como catalisador para realizar a esterificação dos ácidos graxos livres e a transesterificação dos triglicerídeos. Este processo não forma sabão, devido à ausência de material alcalino. A esterificação dos ácidos graxos livres é relativamente rápida, enquanto a transesterificação dos triglicerídeos é muito lenta, levando maior tempo para completar. Outro grande problema com o uso de catalisador

ácido é a formação de água, que permanece na mistura da reação e interrompe a reação bem antes de chegar à conclusão (STAMENKOVIC et al., 2007). A tabela 2 resume uma pesquisa que foi realizada na área de produção de biodiesel utilizando o processo de transesterificação por catálise ácida.

Tabela 2 - Pesquisa Realizada sobre o Processo de Transesterificação por Catálise Ácida.

Matéria-prima	Fração Molar (Álcool para Óleo)	Tipo e Quantidade do Catalisador (%)	Tempo de Reação (min)	Temperatura de Reação (°C)	Rendimento de Biodiesel (%)	Referência
Óleo de cozinha residual	Metanol (3,6:1)	H ₂ SO ₄ (0,1%)	40	65	79,3	STAMENKOVIC et al. (2007)
Óleo de cozinha residual	Etanol (3,6:1)	H ₂ SO ₄ (0,1%)	40	73	66,9	STAMENKOVIC et al. (2007)

Fonte: Adaptado de MATH et al., 2010.

Os resultados do estudo indicam que o processo de transesterificação por catálise ácida produz um rendimento menor de biodiesel em relação ao processo de transesterificação por catálise alcalina. Em outro estudo foi relatado que, quando comparado com o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico é um catalisador mais vantajoso para a reação de transesterificação (KINAST e TYSON, 2003). A figura 4 apresenta o diagrama simplificado do processo de transesterificação por catálise ácida.



Figura 4 - Processo de Transesterificação por Catálise Ácida. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

4.4.3. Transesterificação por Catálise Enzimática

O biodiesel também pode ser produzido através do processo de transesterificação por catálise enzimática, na presença de enzimas denominadas lipases. A lipase pode ser obtida através de diversos organismos, como: *Candida antarctica*, *Candida rugosa*, *Geotrichum candidum*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizomucor miehei*, dentre outros. Recentemente diversas lipases têm sido utilizadas como catalisadores para a transesterificação do óleo de cozinha residual na presença de álcool (metanol ou etanol). Este processo apresenta muitas vantagens

sobre o processo de transesterificação por catálise química, como: zero geração de subproduto, remoção do produto (biodiesel) sem dificuldade, requer condições de processo moderadas (temperatura 35-45° C) e possibilidade de reciclagem dos catalisadores. Reações enzimáticas podem ser utilizadas com sucesso para a transesterificação do óleo de cozinha residual, pois não reagem com os ácidos graxos livres e o conteúdo de água da matéria-prima (NOUREDDINI et al., 2005). Diversas pesquisas estão sendo realizadas na otimização das condições do processo de transesterificação por catálise enzimática (quantidade e tipo de solvente, controle de temperatura e pH, tipo de microrganismo utilizado para gerar a enzima), visando tornar esse processo comercialmente viável. No entanto, o rendimento, o tempo de reação e o custo ainda são críticos em relação ao processo de transesterificação por catálise alcalina (MARCHETTI et al., 2007). A tabela 3 resume algumas pesquisas que foram realizadas na área de produção de biodiesel utilizando o processo de transesterificação por catálise enzimática. A figura 5 apresenta o diagrama simplificado do processo de transesterificação por catálise enzimática.

Tabela 3 - Pesquisas Realizadas sobre o Processo de Transesterificação por Catálise Enzimática.

Origem da Lipase	Quantidade de Catalisador (%)	Fração Molar (Álcool para Óleo)	Tempo de Reação (min)	Temperatura de Reação (°C)	Rendimento de Biodiesel (%)	Referência
<i>Candida antarctica</i>	Não especificada	Propanol (3:1)	50	40-45	95	CHAKRABORTY et al. (2010)
<i>Thermomyces lanuginose</i>	Não especificada	Metanol (6:1)	300	65	55,5	RANGANATHAN et al. (2008)
<i>Penicillium expansum</i>	Não especificada	Metanol (1:1)	420	35	92,8	RANGANATHAN et al. (2008)
<i>Rhizopus oryzae</i>	30	Metanol (4:1)	1800	40	90	TALUKDER et al. (2011)
<i>Bacillus subtilis</i>	3	Metanol (1:1)	4320	40	90	GOG et al. (2012)

Fonte: Adaptado de YAAKOB et al., 2013.



Figura 5 - Processo de Transesterificação por Catálise Enzimática. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

4.4.4. Transesterificação por Catálise Heterogênea

Pesquisas consideráveis foram realizadas para encontrar catalisadores sólidos adequados para o processo de transesterificação por catálise heterogênea (ARZAMENDI et al., 2007; ANTUNES et al., 2008). Assim como catalisadores homogêneos, catalisadores heterogêneos também possuem dois tipos, ácidos e básicos. Catalisadores heterogêneos têm chamado a atenção dos pesquisadores recentemente devido as vantagens sobre catalisadores homogêneos em termos de maior rendimento de biodiesel, maior pureza do glicerol (KISS et al., 2010), fácil separação e possibilidade de recuperação do catalisador (LAM e LEE, 2011), sendo um processo mais barato, seguro e ecológico. Além disso, catalisadores heterogêneos são mais vantajosos para a produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha residual pois as reações de saponificação e hidrólise são eliminadas no processo (OMAR e AMIN, 2011). Alguns óxidos de metal sólido como estanho (SnO), magnésio (MgO) e zinco (ZnO) estão sendo utilizados como catalisadores sólidos adequados para o processo de transesterificação. No entanto, tais catalisadores acabam como sabonetes de metal durante o processo. Este problema pode ser eliminado utilizando um catalisador heterogêneo completo. Consiste em um óxido misto de zinco (Zn) e alumínio (Al) que promove o processo de transesterificação sem a perda do catalisador. A maioria dos catalisadores sólidos são óxidos alcalinos ou alcalinos revestidos sobre uma grande área de superfície. Catalisadores sólidos alcalinos são mais ativos do que catalisadores sólidos ácidos. O óxido de cálcio é amplamente utilizado como um catalisador sólido alcalino, pois apresenta diversas vantagens, como maior vida catalisadora, maior atividade na reação e requer apenas condições moderadas de temperatura e pressão para que ocorra a reação de transesterificação.

Catalisadores heterogêneos alcalinos têm maior atividade do que catalisadores ácidos, que requerem um tempo de reação mais longo e temperatura mais alta (SAKAI et al., 2009). Comparado ao processo de transesterificação por catálise homogênea, o processo de transesterificação por catálise heterogênea pode tolerar condições extremas de reação. A temperatura pode variar entre 70-200° C, atingindo um rendimento aproximado de 95% de

biodiesel, utilizando catalisadores como óxido de magnésio, óxido de cálcio e dióxido de titânio (TiO₂) (SINGH e FERNANDO, 2007). No entanto, catalisadores heterogêneos podem não ser práticos em escala industrial, devido às suas altas exigências de excesso de álcool, alta temperatura de reação, longo tempo de reação e alto consumo de energia (LAM e LEE, 2011).

4.5. Transesterificação Não-catalítica

Em reações de transesterificação catalíticas para produção de biodiesel, diversos outros processos estão envolvidos (como purificação dos ésteres e separação e recuperação de reagentes e catalisadores, por exemplo). Tais processos tornam complexa a síntese de biodiesel através de um sistema convencional, dando razão para investigação de processos através de reações de transesterificação não-catalíticas. Além dos processos de transesterificação catalítica, existem dois processos de transesterificação não-catalítica conhecidos atualmente, apresentados a seguir.

4.5.1. Transesterificação Supercrítica Não-catalisada

O processo de transesterificação supercrítica não-catalisada provou ser promissor para a produção de biodiesel (DEMIRBAS, 2006). As temperaturas e pressões críticas aplicadas variam de acordo com o álcool utilizado, sendo que o mais empregado é o metanol (BALAT e BALAT, 2008). Saka e Kusdiana (2001) desenvolveram um método para a síntese de biodiesel sem a necessidade de catalisador, empregando somente o metanol em condições supercríticas (temperatura e pressão). O processo de transesterificação supercrítica não-catalisada em temperatura de 350° C, pressão de 20 MPa e tempo de reação de 240 s, com uma razão molar de 42:1 de metanol/óleo é a condição ideal para conversão do óleo de cozinha residual em biodiesel. Demirbas (2002) observou as mudanças no rendimento percentual de ésteres metílicos (biodiesel) através do processo de transesterificação supercrítica não-catalisada com uma razão molar de 41:1 de metanol/óleo. O autor concluiu que o aumento da temperatura da reação de transesterificação, especialmente em temperaturas supercríticas, teve uma influência favorável na conversão do éster metílico (biodiesel). Os processos não-catalisados são projetados para superar o tempo de atraso de início da reação de transesterificação, devido à solubilidade extremamente baixa do álcool na fase de triglicerídeos. A tabela 4 resume algumas vantagens e desvantagens do processo de produção de biodiesel utilizando o processo de transesterificação supercrítica não-catalisada. A figura 6 apresenta o diagrama simplificado do processo de transesterificação supercrítica não-catalisada.

Tabela 4 - Vantagens e Desvantagens do Processo de Transesterificação Supercrítica Não-catalisada.

Vantagens	Desvantagens
1 - Glicerídeos e ácidos graxos livres reagem em taxas equivalentes;	1 - São necessárias pressões operacionais muito altas (20-40 MPa);
2 - Problemas de difusão são eliminados devido à fase homogênea;	2 - Altas temperaturas fazem com que os custos de aquecimento e resfriamento sejam muito altos;
3 - O processo tolera água na matéria-prima;	3 - Alta relação de metanol/óleo (geralmente fixado em 42:1) envolve custos adicionais para evaporação do álcool;
4 - A etapa de remoção do catalisador não é necessária.	4 - O processo não explica como reduzir o glicerol livre para menos de 0,02%.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

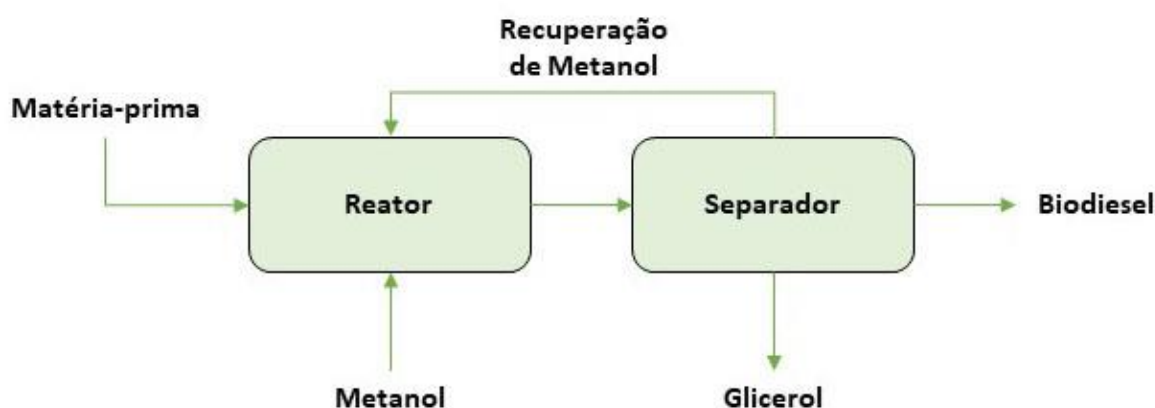


Figura 6 - Processo de Transesterificação Supercrítica Não-catalisada. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

4.5.2. Transesterificação BIOX Não-catalisada

Devido à baixa solubilidade do metanol em óleo, a conversão do óleo de cozinha residual em biodiesel é muito lenta. Uma abordagem que visa superar esse problema, é a utilização de um co-solvente solúvel, tanto no metanol quanto no óleo, denominada processo de transesterificação BIOX não-catalisada. O resultado é uma reação rápida, com duração de até 90 min, que não gera resíduo de catalisador em nenhuma das fases do éster metílico ou do glicerol. O co-solvente mais adequado para o processo de transesterificação BIOX não-catalisada é o tetrahidrofurano (THF), pois apresenta um ponto de ebulição muito próximo ao do metanol e o sistema requer uma temperatura de operação bastante baixa (cerca de 30° C).

O processo de transesterificação BIOX não-catalisada foi desenvolvido originalmente pelo professor canadense David Boocock, da Universidade de Toronto, e tem atraído considerável atenção de diversos pesquisadores. No processo de transesterificação BIOX não-catalisada, tanto triglicerídeos quanto ácidos graxos livres são convertidos em biodiesel em um processo de duas etapas, em fase única, contínuo, e a pressão atmosférica e temperatura aproximadamente ambiente (cerca de 30° C), tudo em menos de 90 min (JOHAR e NORTON, 2010). Algumas opções de co-solventes estão disponíveis para superar a lenta taxa de reação devido à solubilidade extremamente baixa do álcool na fase de triglicerídeos do óleo.

Demirbas (2008) utilizou o tetrahidrofurano como co-solvente e metanol para fazer a mistura de uma única fase. Após o término da reação, a fase de separação biodiesel-glicerol foi limpa e tanto o excesso de álcool quanto o co-solvente poderiam ser recuperados em uma única etapa. No entanto, devido ao possível perigo e toxicidade dos co-solventes, eles devem ser completamente removidos da fase biodiesel-glicerol, e os produtos de biodiesel e glicerol devem ser desidratados no final (DEMIRBAS, 2008). O uso de um co-solvente como tetrahidrofurano acelera consideravelmente o processo de metanólise durante a reação. No entanto, a metanólise de uma fase inicialmente exibe uma rápida formação de biodiesel, e depois diminui drasticamente (BOOCOCK et al., 1996). A pesquisa mostrou também que a recuperação do excesso de álcool é difícil quando se utiliza o processo de transesterificação BIOX não-catalisada, pois o ponto de ebulição do co-solvente tetrahidrofurano é muito próximo ao do metanol (DEMIRBAS, 2008).

A vantagem marcante do processo de transesterificação BIOX não-catalisada é que ele utiliza co-solventes inertes e recuperáveis em uma reação única, que leva apenas alguns minutos à temperatura e pressão ambiente, e nenhum resíduo catalisador aparece nas fases do biodiesel ou glicerol. Diversas pesquisas têm sido realizadas para produzir biodiesel através do processo de transesterificação BIOX não-catalisada, pois lida não só com matérias-primas à base de grãos, mas também resíduos de óleo de cozinha e gordura animal. A figura 7 apresenta o diagrama simplificado do processo de transesterificação BIOX não-catalisada.

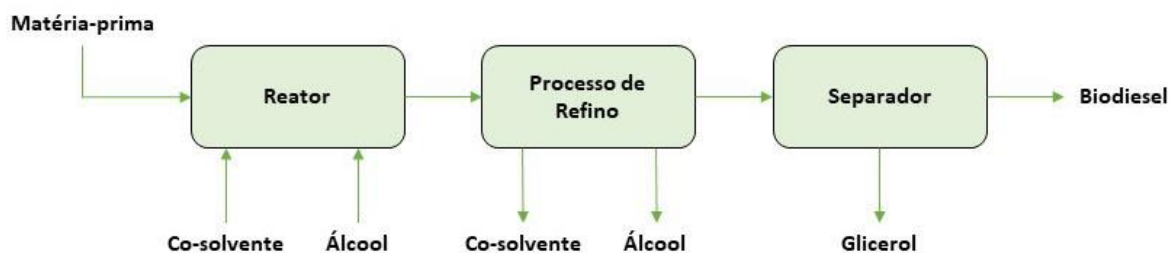


Figura 7 - Processo de Transesterificação BIOX Não-catalisada. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

4.6. Propriedades e Qualidade do Biodiesel

Diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas para avançar na qualidade do biodiesel produzido mundialmente. Como o biodiesel é produzido a partir de diferentes fontes (óleos vegetais, gorduras animais e óleo de cozinha residual), é necessário ter uma padronização da qualidade do biodiesel, visando garantir o desempenho em suas aplicações (ATABANI et al., 2012). A qualidade do biodiesel produzido é caracterizada através das propriedades físico-químicas (viscosidade, densidade, ponto de fulgor, teor de água, teor de éster, etc). Desta forma, toda planta de produção de biodiesel deve estar de acordo com as especificações e padrões internacionais estabelecidos para o biodiesel. Essas especificações levam em conta as normas da American Society for Testing and Materials (ASTM), European Normalization (EN) e International Organization for Standardization (ISO). No Brasil, as propriedades e qualidades do biodiesel seguem também as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR) e da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Através da Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, foram estabelecidas as especificações de qualidade do biodiesel no Brasil. A Resolução ANP nº 798, de 1 de agosto de 2019, atualizou a antiga resolução, e definiu novas especificações de qualidade do biodiesel, apresentadas na tabela 5 a seguir:

Tabela 5 - Especificações para Controle de Qualidade do Biodiesel no Brasil.

Característica	Unidade	Limite	ABNT NBR	ASTM	EN/ISO
Aspecto	-	***	-	-	-
Massa Específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	ABNT NBR 7148 ABNT NBR 14065	ASTM D 1298 ASTM D 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40° C	mm ² /s	3 a 6	ABNT NBR 10441	ASTM D 445	EN ISO 3104
Teor de Água (máx.)	mg/kg	200	-	ASTM D 6304	EN ISO 12937
Contaminação Total (máx.)	mg/kg	24	ABNT NBR 15995	-	EN 12662
Ponto de Fulgor (mín.)	°C	100	ABNT NBR 14598	ASTM D 93	EN ISO 3679
Teor de Éster (mín.)	% massa	96,5	ABNT NBR 15764	-	EN 14103
Cinzas Sulfatadas (máx.)	% massa	0,020	ABNT NBR 6294	ASTM D 874	EN ISO 3987
Enxofre Total (máx.)	mg/kg	10	ABNT NBR 15867	ASTM D 5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio e Potássio (máx.)	mg/kg	5	ABNT NBR 15554 ABNT NBR 15555 ABNT NBR 15553 ABNT NBR 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio de Magnésio (máx.)	mg/kg	5	ABNT NBR 15553 ABNT NBR 15556	-	EN 14538
Fósforo (máx.)	mg/kg	10	ABNT NBR 15553	ASTM D 4951	EN 14107 EN 16294
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50° C, (máx.)	-	1	ABNT NBR 14359	ASTM D 130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	ASTM D 613 ASTM D 6890	EN ISO 5165

Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (máx.)	°C	19	ABNT NBR 14747	ASTM D 6371	EN 116
Índice de Acidez (máx.)	Mg KOH/g	0,5	ABNT NBR 14448	ASTM D 664	EN 14104
Glicerol Livre (máx.)	% massa	0,02	ABNT NBR 15771 ABNT NBR 15908	ASTM D 6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol Total (máx.)	% massa	0,25	ABNT NBR 15344 ABNT NBR 15908	ASTM D 6584	EN 14105
Monoacilglicerol (máx.)	% massa	0,7	ABNT NBR 15342 ABNT NBR 15344 ABNT NBR 15908	ASTM D 6584	EN 14105
Diacilglicerol (máx.)	% massa	0,2	ABNT NBR 15342 ABNT NBR 15344 ABNT NBR 15908	ASTM D 6584	EN 14105
Triacilglicerol (máx.)	% massa	0,2	ABNT NBR 15342 ABNT NBR 15344 ABNT NBR 15908	ASTM D 6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol (máx.)	% massa	0,2	ABNT NBR 15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à Oxidação a 110° C (mín.)	hora	12	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: Resolução ANP nº 798 de 1 de agosto de 2019.

Todas as especificações impostas para o biodiesel estão relacionadas à sua capacidade de produção (através de fontes diversas), ao bom desempenho dos motores que o utilizam e à aspectos ambientais, além de aspectos relacionados à saúde da população em geral. A qualidade mínima estabelecida para a produção de biodiesel é alcançada seguindo as

especificações técnicas estabelecidas por lei, visando assegurar a padronização do produto desde sua produção até a utilização. Entretanto, alterações nas propriedades físico-químicas do biocombustível podem ocorrer durante seu transporte, devido à fatores diversos, como degradação natural, manuseio e/ou estocagem inadequados ou até mesmo adulteração (MEHER et al., 2006). Desta forma, realizar novas pesquisas visando a melhoria da qualidade é muito importante para garantir a eficiência do biodiesel produzido no mundo, minimizando diversos efeitos no meio ambiente e seus possíveis danos à saúde da população (MEHER et al., 2006).

Ressalta-se que conhecer as características e propriedades do biodiesel produzido é muito importante para desenvolver novas tecnologias de produção, metodologias de análise, especificações e limites de qualidade, além da possibilidade de mapear as principais fontes de matéria-prima para conversão em biocombustível.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das revisões realizadas neste estudo foi possível destacar pontos importantes para comparação das tecnologias para produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha residual, assim como as diferentes características e métodos dos processos de transesterificação.

O óleo de cozinha residual pode ser uma matéria-prima viável para a produção de biodiesel, pois está disponível em abundância em diversos lugares do mundo, onde quer que a comida seja cozida ou frita em óleo. Por meio da coleta de diferentes tipos de óleo de cozinha residual, o custo do biodiesel pode ser consideravelmente reduzido, minimizando também o impacto negativo do descarte inadequado do óleo no meio ambiente. As propriedades físico-químicas do óleo de cozinha residual são diferentes das de óleos frescos, devido às mudanças que ocorrem durante o processo de fritura de alimentos. Segundo Math (2007) apenas 10% do óleo residual que está sendo jogado fora não pode ser reutilizado, desta forma, percebe-se que existe uma ampla gama de matéria-prima que pode ser utilizada para conversão em biodiesel. Phan e Phan (2008) alegam que o óleo de cozinha residual apresenta um custo de 2 a 3 vezes menor que o óleo vegetal fresco, tornando-o assim um candidato promissor para os processos de transesterificação. De acordo com Leung e Guo (2006), mesmo apresentando vantagens para utilização como matéria-prima no processo de produção de biodiesel, o óleo de cozinha residual contém várias impurezas (ácidos graxos livres e água, dentre outros) que devem ser tratadas antes do processo de transesterificação, devido aos seus efeitos adversos e significativos durante a reação. Desta forma, vemos que existem desafios no processo de transesterificação do óleo de cozinha residual, exigindo uma etapa de pré-tratamento para remover tais impurezas. Banerjee e Chakraborty (2009) relatam que a reação de transesterificação do óleo de cozinha residual pode falhar se o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo estiver acima de 3%. Ainda segundo os autores, um outro problema para o processo de transesterificação é o teor de água no óleo de cozinha residual, que pode ser eliminada através do aquecimento acima de 100° C, evitando assim complicações durante a reação. Os processos de decantação e filtragem são os primeiros a serem realizados na matéria-prima (óleo de cozinha residual), visando eliminar a maioria das impurezas. Após tais processos, a esterificação ácida na presença de um álcool pode ser aplicada para reduzir o alto teor de ácidos graxos livres no óleo de cozinha residual (MENG et al., 2008).

O processo de transesterificação pode ser por via catalítica ou não-catalítica, onde, de uma forma geral, triglicerídeos podem ser transesterificados aquecendo-os com um álcool em

uma reação equilibrada. Todo o processo requer 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo, produzindo 1 mol de glicerol e 3 mols de biodiesel. Processos industriais geralmente utilizam 6 mols de metanol para cada mol de triglicerídeo, impulsionando a reação na direção de produção do biodiesel (FUKUDA et al., 2001).

De acordo com Sharma et al. (2008) a seleção do catalisador é um parâmetro muito importante para redução do custo operacional da produção de biodiesel. Comparando os processos de transesterificação catalítica homogênea, destacam-se os processos que utilizam catalisadores alcalinos. Segundo Fukuda et al. (2001), a reação de transesterificação por catálise alcalina é cerca de 4000 vezes mais rápida do que uma reação por catálise ácida, demonstrando que o catalisador alcalino gera uma reação com alta atividade. De acordo com Balat e Balat (2008), hidróxido de sódio e hidróxido de potássio são os catalisadores alcalinos mais utilizados, pois podem ser encontrados com facilidade, apresentam baixo custo e são bastante ativos para a reação de transesterificação, sendo o hidróxido de potássio o mais adequado para a produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha residual.

Segundo Stamenkovic et al. (2007) o processo de transesterificação por catálise ácida produz um rendimento menor de biodiesel em relação ao processo de transesterificação por catálise alcalina. Os ácidos mais utilizados no processo de transesterificação por catálise ácida são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. Apesar de sua operação sob alta pressão e temperatura, o uso de catalisadores ácidos sólidos pode ser uma melhor escolha para a transesterificação do óleo de cozinha residual com um alto valor de acidez. Entretanto, este processo requer uma alta concentração do catalisador e da razão molar álcool/óleo, levando a problemas de corrosão nos equipamentos.

Destaca-se também o processo de transesterificação por catálise enzimática, onde a reação ocorre através de enzimas denominadas lipases. De acordo com Kulkarni e Dalai (2006), quando a quantidade de ácidos graxos livres no óleo de cozinha residual ultrapassa 1% e existe também um determinado teor de água no óleo, o processo de transesterificação por catálise enzimática é o mais adequado, pois as reações enzimáticas são insensíveis à ácidos graxos livres e ao teor de água no óleo, aumentando o rendimento do biodiesel produzido. Por outro lado, Marchetti et al. (2007) ressaltam que o rendimento de biodiesel, o tempo de reação e o custo ainda são críticos em relação ao processo de transesterificação por catálise alcalina, demonstrando que o processo ainda não é comercialmente viável. A tabela 6 apresenta um comparativo entre os processos de transesterificação catalíticas.

Tabela 6 - Comparação entre os Processos de Transesterificação Catalítica.

Parâmetro	Transesterificação por Catálise Alcalina	Transesterificação por Catálise Ácida	Transesterificação por Catálise Enzimática
Teor de Ácidos Graxos Livres na Matéria-prima	Formação de sabão	Ácidos graxos livres são convertidos em biodiesel	Ácidos graxos livres são convertidos em biodiesel
Teor de Água na Matéria-prima	Hidrólise do óleo resulta em maior formação de Sabão	Desativação do catalisador	Indiferente para as lipases
Rendimento de Biodiesel	Acima de 96%	Acima de 90% para altas concentrações de catalisador e temperatura	Acima de 90%
Taxa de Reação	Alta	Alta (menor que o processo por catalisador alcalino)	Baixa
Recuperação de Glicerol	Baixa	Baixa	Alta
Recuperação de Catalisador	Complexa	Complexa	Complexa
Custo de Energia	Médio (temperatura entre 60-80° C)	Alto (temperatura acima de 100° C)	Baixo (temperatura entre 20-50° C)
Custo de Catalisador	Baixo	Alto (devido à corrosão dos equipamentos)	Alto
Impacto Ambiental	Alto (necessário tratamento das águas residuais do processo)	Alto (necessário tratamento das águas residuais do processo)	Baixo (não é necessário o tratamento das águas residuais do processo)

Fonte: Adaptado de YAAKOB et al., 2013.

Omar e Amin (2011) relatam que a utilização de catalisadores heterogêneos é mais vantajosa para a produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha residual, pois as reações de saponificação e hidrólise são eliminadas durante o processo. Sakai et al. (2009) alegam que catalisadores heterogêneos alcalinos têm maior atividade na reação de transesterificação do que catalisadores ácidos, que requerem um tempo de reação mais longo e temperatura mais alta no processo. Um exemplo de catalisador heterogêneo alcalino muito aplicado é o óxido de cálcio, pois apresenta diversas vantagens, como maior vida catalisadora, maior atividade na reação e requer apenas condições moderadas de temperatura e pressão para que ocorra a reação de transesterificação. No entanto, Lam e Lee (2011) ressaltam que catalisadores heterogêneos podem não ser práticos em escala industrial, devido às suas altas exigências de excesso de álcool, alta temperatura de reação, longo tempo de reação e alto consumo de

energia, desta forma, catalisadores heterogêneos podem ser aplicados para produção de biodiesel em plantas de pequena escala.

Atualmente existem também dois processos de transesterificação não-catalisada que podem ser aplicados para produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha residual. O mais conhecido é o processo de transesterificação supercrítica, um método que não utiliza catalisador, empregando apenas o álcool na reação em condições de temperatura e pressão supercríticas (muito altas). Segundo Balat e Balat (2008) as temperaturas e pressões críticas aplicadas variam de acordo com o álcool utilizado, sendo que o mais empregado é o metanol, devido suas características físico-químicas e o baixo custo. O outro processo de transesterificação não-catalisada é denominado processo BIOX, o qual visa superar o problema da baixa solubilidade do metanol em óleo. Johar e Norton (2008) relatam que o processo Biox desenvolvido pelo professor canadense David Boocock utiliza um co-solvente (tetrahidrofurano) para superar o problema de solubilidade do metanol em óleo. Os autores ainda relatam que tanto triglicerídeos quanto ácidos graxos são convertidos em um processo de duas etapas, em fase única, contínuo, e a pressão atmosférica e temperatura aproximadamente ambiente (cerca de 30° C), tudo em menos de 90 min. No entanto, Demirbas (2008) ressalta que o co-solvente mais utilizado (tetrahidrofurano) apresenta um ponto de ebulição muito próximo do metanol, dificultando a recuperação do excesso de álcool no processo.

5.1. Vantagens e Desvantagens do Biodiesel

Através das revisões realizadas neste estudo podem-se destacar algumas vantagens sobre o biodiesel, descritas a seguir:

- 1 - É um combustível renovável, biodegradável, sustentável e ecologicamente correto. Tais propriedades fazem do biodiesel um combustível ideal para substituir o diesel convencional de origem petrolífera;
- 2 - A produção de biodiesel pode ser incentivada mundialmente, pois requer menos tempo de produção em relação ao diesel de petróleo, não havendo necessidade de perfuração de poços, transporte ou refino de petróleo;
- 3 - Cada país/cidade pode produzir o biodiesel localmente, pois existe uma ampla gama de matéria-prima (óleo de cozinha residual) disponível para ser coletada;
- 4 - Existem opções de diferentes processos de produção e rendimento de biodiesel, possibilitando a implementação de plantas de pequena, média e grande escala, de acordo com a disponibilidade de matéria-prima.

Entretanto, podem-se destacar também algumas desvantagens sobre o biodiesel, descritas a seguir:

1 - A maioria do biodiesel produzido atualmente é derivado de óleos vegetais comestíveis (cerca de 95%). Desta forma, ressalta-se a importância da conscientização sobre a disponibilidade de outra matéria-prima (óleo de cozinha residual), possibilitando uma redução dos impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado desse resíduo;

2 - Se o processo de transesterificação utilizado não for o adequado para o óleo de cozinha residual, a produção de biodiesel torna-se inviável economicamente, pois pode apresentar baixo rendimento de biodiesel e alto custo de produção;

3 - O processo de transesterificação pode produzir efeitos ambientais, se não houver tratamento das águas residuais do processo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através das revisões realizadas neste estudo foi possível analisar e comparar as diferentes tecnologias de produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha residual, com foco nos processos de transesterificação. Algumas considerações importantes são destacadas a seguir:

1 - A produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha residual ainda apresenta diversos desafios, relacionados à purificação da matéria-prima e à sustentabilidade do processo;

2 - O processo de transesterificação do óleo de cozinha residual é um método eficiente para reduzir o impacto do descarte inadequado de diversos tipos de óleo no meio ambiente;

3 - O processo de transesterificação ainda é o melhor método de produção de biodiesel, pois apresenta diferentes possibilidades de processo e desenvolvimento metodológico;

4 - Os processos de transesterificação apresentam características e métodos diferentes, que devem ser escolhidos conforme a disponibilidade e qualidade da matéria-prima;

5 - O processo de fritura de alimentos influencia diretamente na qualidade da matéria-prima, sendo necessário realizar um pré-tratamento do óleo de cozinha residual antes do processo de transesterificação;

6 - A seleção do processo adequado de transesterificação depende da quantidade de ácidos graxos livres e do teor de água da matéria-prima, o que pode implicar em diversos problemas no processo de conversão dos triglicerídeos em biodiesel;

7 - O metanol ainda é o álcool mais utilizado nos processos de transesterificação, devido sua ampla disponibilidade, alta atividade na reação e baixo custo;

8 - Dentre os processos de transesterificação destacados neste estudo, o processo de transesterificação por catálise alcalina é o método mais eficiente e comercialmente viável de produção de biodiesel, pois o processo requer catalisadores de baixo custo e apresenta um alto rendimento de biodiesel;

9 - A utilização de catalisadores enzimáticos apresenta resultados promissores quando a matéria-prima apresenta alto teor de ácidos graxos livres e água, entretanto, é um processo caro e lento, portanto inviável para produção industrial;

10 - O processo de transesterificação BIOX é uma tecnologia inovadora, que pode impulsionar o crescimento e desenvolvimento da indústria de produção de biodiesel.

7. REFERÊNCIAS

- [1] COSTA, B. J.; OLIVEIRA, S. M. M. **Produção de Biodiesel**. Dossiê Técnico, Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006.
- [2] SILVA, J. C. T.; GONDIM, A. D.; GALVÃO, L. P. F. C.; EVANGELISTA, J. P. C.; ARAUJO, A. S.; JÚNIOR, V. J. F. **Thermal Stability Evaluation of Biodiesel Derived from Sunflower Oil Obtained Through Heterogeneous Catalysis ($\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) by Thermogravimetry**. Journal of thermal Analysis and Calorimetry, 2015.
- [3] XIE, W.; LI, H. **Alumina-Supported Potassium Iodide as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Soybean Oil**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006.
- [4] EVANGELISTA, J. P. C. **Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do Óleo de Farelo de Arroz Utilizando $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$** . Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2011.
- [5] MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química, 2013.
- [6] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Panorama do Abastecimento de Combustíveis 2016**. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/livros_e_revistas/Panorama_do_Abastecimento2016.pdf>. Acesso em 15/09/2020.
- [7] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012**. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2012/maio&item=ranp-14--2012&export=pdf>>. Acesso em 15/09/2020.
- [8] KÖRBITZ, W. **Biodiesel Production in Europe and North American, an Encouraging Prospect**. Renewable Energy Vol. 16, 1999.
- [9] AGARWAL, A. K.; DAS, L. M. **Biodiesel Development and Characterization for Use as a Fuel in Compression Ignition Engines**. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2001.
- [10] KRAWCZYK, T. **Biodiesel - Alternative Fuel Makes Inroads but Hurdles Remain**. INFORM 7, 1996.

- [11] VON WEDEL, R. **Technical Handbook for Marine Biodiesel in Recreational Boats**. Prepared for National Renewable Energy Laboratory, US Department of Energy, 1999.
- [12] PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza, TECBIO, 2003.
- [13] ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; BADRUDDIN, I. A.; FAYAZ, H. **Non-Edible Vegetable Oils: A Critical Evaluation of Oil Extraction, Fatty Acid Compositions, Biodiesel Production, Characteristics, Engine Performance and Emissions Production**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013.
- [14] ROSA, L. P.; OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O.; PIMENTEIRA, C. A. P.; MATTOS, L. B. R.; HENRIQUES, R. M.; ARANDA, D. A. **Geração de Energia a partir de Resíduos Sólidos Urbanos e Óleos Vegetais**. Fontes Renováveis de Energia no Brasil, Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
- [15] CAMPABELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. **Synthesis of Biodiesel from Edible, Non-edible and Waste Cooking Oils via Supercritical Methyl Acetate Transesterification**. Fuel, Elsevier, 2010.
- [16] CHEN, Y.; XIAO, B.; CHANG, J.; FU, Y.; LV, P.; WANG, X. **Synthesis of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Immobilized Lipase in Fixed Bed Reactor**. Energy Conversion and Management, Elsevier, 2009.
- [17] PHAN, A. N.; PHAN, T. M. **Biodiesel Production from Waste Cooking Oils**. Fuel, Elsevier, 2008.
- [18] MATH, M. C. **Performance of a Diesel Engine with Blends of Restaurant Waste Oil Methyl Ester and Diesel Fuel**. Energy for Sustainable Development, Elsevier, 2007.
- [19] LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. **Transesterification of Neat and Used Frying Oil: Optimization for Biodiesel Production**. Fuel Processing Technology, Elsevier, 2006.
- [20] BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, R. **Parametric Sensitivity in Transesterification of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production - A Review**. Resources, Conservation and Recycling, Elsevier, 2009.
- [21] TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. **Potential of Waste Palm Cooking Oil for Catalyst-free Biodiesel Production**. Energy, Elsevier, 2011.

- [22] OMAR, W. N. N. W.; AMIN, N. A. S. **Optimization of Heterogeneous Biodiesel Production from Waste Cooking Palm Oil via Response Surface Methodology**. Biomass and Bioenergy, Elsevier, 2011.
- [23] MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y. **Biodiesel Production from Waste Cooking Oil via Alkali Catalyst and its Engine Test**. Fuel Processing Technology, Elsevier, 2008.
- [24] ÖZBAY, N.; OKTAR, N.; TAPAN, N. A. **Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oils (WCO): Role of Ion-exchange Resins**. Fuel, Elsevier, 2008.
- [25] FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. **Production of Biodiesel from Waste Frying Oils**. Waste Management, New York, 2006.
- [26] SOLTANI, S.; RASHID, U.; YUNUS, R. & TAUFIQ-YAP, Y. H. **Synthesis of Biodiesel through Catalytic Transesterification of Various Feedstocks using Fast Solvothermal Technology: A Critical Review**. Catalysis Reviews, Science and Engineering, 2015.
- [27] FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils**. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001.
- [28] BATISTA, T. N.; MAYNART, M. C.; SUFFREDINI, H. B. **Separação Eficiente de Glicerol e Biodiesel através da Utilização de Blends de Metanol e Etanol**. Universidade Federal do ABC, Santo André, 2009.
- [29] HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. **Solid Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Triglycerides with Methanol: A Review**. Applied Catalysis A: General, Elsevier, 2009a.
- [30] ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. **Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production: A Review**. Fuel Processing Technology, Elsevier, 2009.
- [31] SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. **Advancements in Development and Characterization of Biodiesel: A Review**. Fuel, Elsevier, 2008.
- [32] SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of Vegetable Oils: A Review**. Journal of the Brazilian Chemical Society, 1998.
- [33] KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. **Waste Cooking Oil: An Economical Source for Biodiesel: A Review**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006.

- [34] MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible Methods for Biodiesel Production**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007.
- [35] BALAT, M.; BALAT, H. **A Critical Review of Bio-diesel as a Vehicular Fuel**. Energy Conversion and Management, Elsevier, 2008.
- [36] MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel Production: A Review**. Bioresource Technology, Elsevier, 1999.
- [37] HELWANI, Z.; AZIZ, N.; KIM, J.; OTHMAN, M. R.; FERNANDO, W. J. N. **Technologies for Production of Biodiesel Focusing on Green Catalytic Techniques: A Review**. Fuel Processing Technology, 2009b.
- [38] CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. H. **A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks**. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2003.
- [39] ARQUIZA, A. C.; BAYUNGAN, M. C.; TAN, R. **Production of Biodiesel and Oleochemicals from Used Frying Oil**. University of Philippines, Los Banos, 2000.
- [40] CHHETRI, A. B.; WATTS, K. C.; ISLAM, M. R. **Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production**. Energies, 2008.
- [41] TOMASEVIC, A. V.; MARINKOVIC, S. S. **Methanolysis of Used Frying Oil**. Fuel Processing Technology, 2003.
- [42] REFAAT, A.; ATTIA, N. K.; SIBAK, H. A.; EL SHELTAWY, S. T.; EL DIWANI, G. **Production Optimization and Quality Assessment of Biodiesel from Waste Vegetable Oil**. International Journal of Environmental Science and Technology, 2008.
- [43] ALLAWZI, M.; KANDAH, M. I. **Parametric Study of Biodiesel Production from Used Soybean Oil**. European Journal of Lipid Science and Technology, 2008.
- [44] ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A. **Catalytic Production of Biodiesel from Soy-bean Oil, Used Frying Oil and Tallow**. Biomass and Bioenergy, Elsevier, 2000.
- [45] YORDANOV, D.; PETKOV, P. S.; DIMITROV, Y. K.; IVANOV, S. K. **Methanol Transesterification of Different Vegetable Oil**. Petroleum and Coal, 2007.
- [46] MATH, M. C.; KUMAR, S. P.; CHETTY, S. V. **Technologies for Biodiesel Production from Used Cooking Oil - A Review**. Energy for Sustainable Development, Elsevier, 2010.

- [47] STAMENKOVIC, O. S.; LAZIC, M. L.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. **The Effect of Agitation Intensity on Alkali-catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil**. Bioresource Technology, Elsevier, 2007.
- [48] KINAST, J. A.; TYSON, K. S. **Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends**. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Colorado, 2003.
- [49] NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PHIKANA, R. S. **Immobilized *Pseudomonas cepacia* Lipase for Biodiesel Fuel Production from Soybean Oil**. Bioresource Technology, 2005.
- [50] CHAKRABORTY, R.; BEPARI, S.; BANERJEE, A. **Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Fly Ash and Egg Shell Derived Solid Catalysts**. Chemical Engineering Journal, Elsevier, 2010.
- [51] RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. **An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel**. Bioresource Technology, Elsevier, 2008.
- [52] TALUKDER, M. R.; DAS, P.; FANG, T. S.; WE, J. C. **Enhanced Enzymatic Transesterification of Palm Oil to Biodiesel**. Biochemical Engineering Journal, Elsevier, 2011.
- [53] GOG, A.; ROMAN, M.; TOSA, M.; PAIZS, C.; IRIMIE, F. D. **Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification - Current State and Perspectives**. Renewable Energy, Elsevier, 2012.
- [54] YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. **Overview of the Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, 2013.
- [55] ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUIÑARENA, E.; SÁNCHEZ, M.; MONTES, M.; GANDÍA, L. M. **Synthesis of Biodiesel with Heterogeneous NaOH/Alumina Catalysts: Comparison with Homogeneous NaOH**. Chemical Engineering Journal, Elsevier, 2007.
- [56] ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. **Transesterification of Soybean Oil with Methanol Catalyzed by Basic Solids**. Catalysis Today, Elsevier, 2008.
- [57] KISS, F. E.; JOVANOVIC, M.; BOSKOVIC, G. C. **Economic and Ecological Aspects of Biodiesel Production over Homogeneous and Heterogeneous Catalysts**. Fuel Processing Technology, Elsevier, 2010.

- [58] LAM, M. K.; LEE, K. T. **Mixed Methanol-Ethanol Technology to Produce Greener Biodiesel from Waste Cooking Oil: A Breakthrough for $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ Catalyst**. Fuel Processing Technology, Elsevier, 2011.
- [59] SAKAI, T.; KAWASHIMA, A.; KOSHIKAWA, T. **Economic Assessment of Batch Biodiesel Production Processes Using Homogeneous and Heterogeneous Alkali Catalysts**. Bioresource Technology, Elsevier, 2009.
- [60] SINGH, A. K.; FERNANDO, S. D. **Reaction Kinetics of Soybean Oil Transesterification Using Heterogeneous Metal Oxide Catalysts**. Chemical Engineering Technology, 2007.
- [61] DEMIRBAS, A. **Biodiesel Production via Non-catalytic SCF Method and Biodiesel Fuel Characteristics**. Energy Conversion and Management, Elsevier, 2006.
- [62] SAKA, S.; KUSDIANA, D. **Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol**. Fuel, Elsevier, 2001.
- [63] DEMIRBAS, A. **Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol**. Energy Conversion and Management, Elsevier, 2002.
- [64] JOHAR, S.; NORTON, K. **Innovative Canadian Process Technology for Biodiesel Production**. BIOX Corporation, Canada, 2010.
- [65] DEMIRBAS, A. **Current Technologies in Biodiesel Production**. Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines, 2008.
- [66] BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; SIDI, H. **Fast One-phase Oil-rich Processes for the Preparation of Vegetable Oil Methyl Esters**. Biomass and Bioenergy, Elsevier, 1996.
- [67] ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. **A Comprehensive Review on Biodiesel as an Alternative Energy Resource and its Characteristics**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, 2012.
- [68] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014**. Disponível em:
<https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=274064#:~:text=Das%20Disposi%C3%A7%C3%B5es%20Preliminares-,Art.,em%20todo%20o%20territ%C3%B3rio%20nacional.>>.
 Acesso em: 17/10/2020.

[69] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Resolução ANP nº 798 de 1 de agosto de 2019**. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-798-de-1-de-agosto-de-2019-208544998>>. Acesso em: 17/10/2020.

[70] MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. **Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification - A Review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, 2006.